

JP5247333

Title:
JP5247333

Abstract:

PURPOSE:To provide an unsaturated polyester resin composition having excellent surface properties such as leveling and surface luster. **CONSTITUTION:**The objective unsaturated polyester resin composition contains 5-30wt.% of a filler having an average particle diameter of 5-100 μ m and a linear expansion coefficient falling within + or -0.3X10⁻⁵/deg.C of the linear expansion coefficient of a molding molded from the unsaturated polyester resin composition.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-247333

(43) 公開日 平成5年(1993)9月24日

| | | | | |
|---------------------------|-------|----------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 L 67/06 | M S E | 8933-4 J | | |
| C 0 8 K 3/00 | | | | |
| // C 0 4 B 26/18 | D | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平4-47211

(22) 出願日 平成4年(1992)3月4日

(71) 出願人 000187068

昭和高分子株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

(72) 発明者 渋谷 千之

群馬県伊勢崎市柴町307-3

(72) 発明者 石井 嘉文

群馬県高崎市上中居町391-5

(72) 発明者 松原 玲

埼玉県熊谷市曙町1-4-1

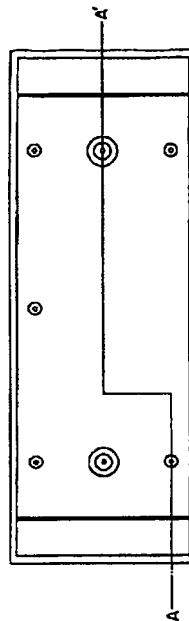
(74) 代理人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 不飽和ポリエステル樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、レベリング、表面光沢等の表面特性に優れた不飽和ポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

【構成】 平均粒子径が $5 \sim 100 \mu$ の充填材を $5 \sim 30$ 重量%含有する不飽和ポリエステル樹脂組成物であり、かつ前記充填材の線膨張係数が前記不飽和ポリエステル樹脂組成物から形成される成形品の線膨張係数の $\pm 0.3 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ である、不飽和ポリエステル樹脂組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が5～100 μ の充填材を5～30重量%含有する不飽和ポリエステル樹脂組成物であり、かつ前記充填材の線膨張係数が前記不飽和ポリエステル樹脂組成物から形成される成形品の線膨張係数の $\pm 0.3 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする不飽和ポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、不飽和ポリエステル樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、表面平滑性（＝レベリング）、表面光沢、その他の表面特性、外観に優れた成形品を与える不飽和ポリエステル樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】バルクモルディングコンパウンド（以下、BMCと略称する）、シートモルディングコンパウンド（以下、SMCと略称する）に代表される不飽和ポリエステル樹脂組成物は、ガラス繊維強化プラスチック（以下、FRPと略称する）としての強度特性の他に、熱可塑性樹脂の併用による低収縮化、無収縮化という他の成形材料にはない特異な特性付与と成形性の飛躍的な向上を得て、BMCは、OA機器のシャーシ、オーディオ・ビデオ関連部品、自動車用ヘッドランプリフレクター、その他のきびしい寸法精度、耐熱性を要求される分野に、SMCは、その優れたレベリング、強度特性により自動車用外板部品、住設用水回り関連部品を中心にそれぞれ用途の拡大を得ている。特にBMCは型内の流動時に極めて低粘度で液体に近い挙動を取り、圧損が小さく、残留歪も小さい反面、その本来の優れた成形性を得るには、型設計に際して型の合わせ精度に留意する必要がある、材料サイドからも、バリ流出の抑制、その他種々の成形性改良の検討がなされている。

【0003】例えば、炭酸カルシウム、その他の粗粒の充填材を併用することによるバリ流出の抑制等が経験的に知られているが、成形表面のレベリング、その他の表面特性の低下が避けられないという問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の問題点の解消にあり、特定の充填材の併用によるレベリング、表面光沢等の表面特性に優れた成形品を与える不飽和ポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題点を解決すべく、種々の検討を重ねてきたが、その過程で、特定の充填材とその構成成分として該充填材を含有する不飽和ポリエステル樹脂組成物から形成される成形品との線膨張係数がレベリング、表面光沢、その他の成形外観、表面特性と密接に関連する点に着目して本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、平均粒子径が5～100 μ の充填材を5～30重量%含有する不飽和ポリエステル樹脂組成物であり、かつ前記充填材の線膨張係数が前記不飽和ポリエステル樹脂組成物から形成される成形品の線膨張係数の $\pm 0.3 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする不飽和ポリエステル樹脂組成物に関する。本発明によって上記目的を達成しうる不飽和ポリエステル樹脂組成物が提供される。

【0007】本発明の不飽和ポリエステル樹脂組成物を調整するために使用される不飽和ポリエステル樹脂とは、フマル酸、無水マレイン酸等の不飽和二塩基酸またはその酸無水物とテレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸等の飽和二塩基酸またはその酸無水物をプロピレングリコール、水素添加ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール等の多価アルコールとエステル化反応させることにより得られる酸価10～30の不飽和ポリエステルを架橋性単量体に溶解させて得られるものである。架橋性単量体としては、ステレン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、アクリル酸またはメタクリル酸のエステル類があげられる。配合する架橋性単量体の量は、不飽和ポリエステル樹脂100重量部中25～70重量部、好ましくは30～50重量部の範囲である。

【0008】本発明に使用される平均粒子径が5～100 μ の充填材としては、バスタブに代表されるSMC成形品、ヘッドランプリフレクターに代表されるBMC成形品、その他のFRPをグラニューレータ、グラインダー、ジェットミル、その他の粉碎機にて粉碎したものがその一例としてあげられる。充填材の平均粒子径が100 μ を越えると成形品表面にレベリング、外観を損なう程度の凹凸を生じ、逆に平均粒子径が5 μ 未満ではレベリング、表面光沢、その他の表面特性に見るべき効果がなく、むしろ樹脂組成物の粘度の増加を生じ、成形性を損なう傾向が見られる。

【0009】前記充填材の線膨張係数は、平均粒子径が5～100 μ の充填材を含有する不飽和ポリエステル樹脂組成物から形成される成形品の線膨張係数の $\pm 0.3 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であることが必要である。前記充填材の線膨張係数が不飽和ポリエステル樹脂組成物から形成される成形品の線膨張係数 $\pm 0.3 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ の範囲を外れると成形品表面にレベリング、外観を損なう程度の凹凸を生じ、本発明の効果が得られない。

【0010】充填材は、不飽和ポリエステル樹脂組成物中の5～30重量%の範囲で添加される。充填材の添加量が5重量%未満では本発明の効果が得られず、一方30重量%を越えると成形時の材料の流動性が低下し、成形性を損なう結果となり、レベリング、表面光沢、その他の成形外観の低下が避けられない。

【0011】本発明に使用される充填材は、特にSMC成形品、BMC成形品、その他のFRPの粉碎物にその

範囲を限定するものではない。他の充填材の併用は、通常BMC、SMCに使用されるものであれば、その種類を特に限定するものではなく、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、クレー、タルク、その他を適宜使用してさしつかえない。

【0012】本発明の不飽和ポリエステル樹脂組成物には、上記の充填材のほかに、ポリスチレンに代表される公知公用の熱可塑性樹脂の低収縮剤、さらにステアリン酸亜鉛等の内部離型剤、過酸化ベンゾイル、 t -ブチルパーオキシベンゾエート等の硬化剤、ガラス繊維その他の補強材、着色剤、増粘剤等一般に不飽和ポリエステル樹脂組成物に用いられる添加剤を本発明の効果を損なわない範囲で配合してもよい。

【0013】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0014】参考例1

BMC製ヘッドランプリフレクターを破碎後、オリエント(株)製、HM-23型粉碎機(スクリーン径=3mm)にて粉碎して平均粒子径 80μ のフィラー(充填材)Aを作製した。さらにフィラーAを(株)セイシン企業製、シングルトラックジェットミル、STJ-200にて粉碎し、処理条件にて粒子径を調整し、平均粒子径 40μ のフィラーB、平均粒子径 3μ のフィラーCを得た。平均粒子径はセイシン企業製の光回折散乱法粒度分布測定装

置、PRO-7000型により測定した。線膨張係数は、ヘッドランプリフレクターから試験片を切り出し、 $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で測定した。その結果、線膨張係数は $2.6\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であった。

【0015】参考例2

SMC製バスタブを破碎後、オリエント(株)製、HM-23型粉碎機(スクリーン径=3mm)にて粉碎して平均粒子径 120μ のフィラーDを作製し、さらにフィラーDをシングルトラックジェットミル、STJ-200にて粉碎し、平均粒子径 8μ のフィラーEを得た。バスタブから試験片を切り出し、 $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で測定した線膨張係数は、 $2.0\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であった。

【0016】実施例1~7

表1に示す配合組成について、それぞれの成分を双腕型ニーダーを用いて混練し、7種のBMCを作製した。各BMCにて図1および図2に示す形状のテストボックス($360\times 120\times 25\text{mm}$ 高、 3mm 厚)を、 300ton 射出成形機を用いて、成形温度= 160°C 、射出圧力= $300\text{kg}/\text{cm}^2$ 、成形時間=2分の条件で成形し、成形外観(レベリング、表面光沢)を目視にて評価した。各配合の評価結果を、フィラーA~Eの粒径、線膨張係数、添加量とBMC成形品の線膨張係数、収縮率を併記して、表1に示す。

【0017】

【表1】

| 配合 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 不飽和ポリエステル樹脂-I | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| ポリスチレン40%溶液(スチレン含量60%) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | - | 70 |
| ポリプロピレンアジベート | - | - | - | - | - | 100 | 30 |
| 炭酸カルシウム | 540 | 400 | 300 | 400 | 300 | 400 | 400 |
| フィラーA (80 μ) | - | - | - | 200 | - | - | - |
| フィラーB (40 μ) | 60 | 200 | 300 | - | - | - | - |
| フィラーC (3 μ) | - | - | - | - | - | - | - |
| フィラーD (120 μ) | - | - | - | - | - | - | - |
| フィラーE (8 μ) | - | - | - | - | - | - | - |
| ステアリン酸亜鉛 | 15 | 15 | 15 | 15 | 300 | 200 | 200 |
| ト-ブチルパーオキシベンゾエート | 5 | 5 | 5 | 5 | 15 | 15 | 15 |
| 水酸化カルシウム | 3 | 3 | 3 | 3 | 5 | 5 | 5 |
| ガラスチャップ (1/4 ϕ) | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 3 | 3 |
| フィラー | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| A~E | 5.9 | 19.6 | 29.2 | 19.6 | 29.2 | 19.5 | 19.6 |
| BMCの | 2.5 | 2.4 | 2.3 | 2.4 | 2.3 | 1.8 | 2.1 |
| 成形品 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.00 | 0.02 |
| 収縮率 % | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 評価 (目視: ◎非常に優れる, ○良好, △やや劣る, ×不良) | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 成形外観 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| レベリング | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 表面光沢 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |

1) 無水マイレイン酸100モル、プロピレングリコール100モルの反応により得られる不飽和ポリエステルをスチレン・モノマーに溶解して、スチレン量を40-%とした不飽和ポリエステル樹脂

2) JIS K-6911 (5.7) に基づいて測定

3) JIS K-6911 (5.25) に基づいて測定

【0018】比較例1~7

表2に示す配合組成について、それぞれの成分を双腕型ニーダーを用いて混練し、7種のBMCを作製した。実施例1~7と同一条件にてテストボックスを成形し、成形外観(レベリング、表面光沢)を目視にて評価した。各

配合の評価結果をフィラーA~Eの粒径、線膨張係数、添加量とBMC成形品の線膨張係数、収縮率を併記して、表2に示す。

【0019】

【表2】

| 配 合 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 |
|------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| 不飽和ポリエステル樹脂-1 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| ポリスチレン40%溶液(スチレン含量40%) | 100 | 100 | 70 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| ポリプロピレンアジベート | - | - | 30 | - | - | - | - |
| 炭酸カルシウムA (80μ) | 600 | 400 | 400 | 560 | 250 | 400 | - |
| ファイラ-A (40μ) | - | - | - | - | - | - | - |
| ファイラ-B (3μ) | - | - | 200 | 40 | 350 | - | - |
| ファイラ-C (120μ) | - | - | - | - | - | 200 | - |
| ファイラ-D (8μ) | - | 200 | - | - | - | - | 200 |
| ステアリン酸亜鉛 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| γ-ブチルペーオキシベンゾエート | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 水酸化カルシウムA | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| ガラスチップ (1/4") | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| フィラー | - | 2.0 | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 2.0 |
| A~E | 0.0 | 19.6 | 19.6 | 3.9 | 34.2 | 19.6 | 19.6 |
| BMCの | 2.5 | 2.4 | 2.1 | 2.5 | 2.3 | 2.5 | 2.5 |
| 成形品 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| 収 縮 率 % | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| 成形外観 | レベリング | 光沢 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 |
| 表面光沢 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 |

評価(目視): ○ 非常に優れる、△ 良好、△ やや劣る、× 不良

1) 毎水マイレン酸100モル、プロピレングリコール100モルの反応により得られる不飽和ポリエステルをスチレン・モノマーに溶解して、スチレンを40-%とした不飽和ポリエステル樹脂

2) JIS K-6911 (5.7) に基づいて測定

3) JIS K-6911 (5.26) に基づいて測定

【0020】表1の実施例1~7の評価に示すように、本発明に基づいて作製したBMC成形品はいずれも、本発明に規定される充填材を添加していない表2の比較例1の成形品に比べて、レベリング、光沢に明らかな向上が見られた。一方、表2の比較例2~7では、レベリング、光沢ともに良好な結果は得られなかった。

【0021】実施例8~10

表3に示す配合組成について、ガラス繊維を除く他の成分を高速ミキサーにて混合した樹脂混合物を、均一厚に散布した1インチ長のガラス繊維に含浸させてシート状のSMC3種を作製した。100ton 圧縮成形機を用いて、成形温度=135~145℃、成形圧力=80kg/cm²、成形時間=5分の条件で箱型形状の試験型(360×240×180mm高、3mm厚)の成形を行い、成形外

40

観(レベリング、表面光沢)を目視にて評価した。各配合の評価結果を、フィラーA~Eの粒径、線膨張係数、添加量とSMC成形品の線膨張係数、収縮率を併記して、表3に示す。

【0022】比較例8~9

表3に示す配合組成について、ガラス繊維を除く他の成分を高速ミキサーにて混合した樹脂混合物を、均一厚に散布した1インチ長のガラス繊維に含浸させてシート状のSMC2種を作製した。実施例8~10と同一条件にて箱型形状の試験型の成形を行い、成形外観(レベリング、表面光沢)を目視にて評価した。各配合の評価結果を、フィラーA~Eの粒径、線膨張係数、添加量とSMC成形品の線膨張係数、収縮率を併記して、表3に示す。

50

【0023】

* * 【表3】

| 配合 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 | 比較例B | 比較例9 |
|---|------|------|-------|------|------|
| 不飽和ポリエステル樹脂-II | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| ポリスチレン40%溶液(スチレン含量60%) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 炭酸カルシウム | 250 | 220 | 150 | 300 | 220 |
| フィラー A (80 μ) | - | - | - | - | - |
| フィラー B (40 μ) | - | - | - | - | 80 |
| フィラー C (3 μ) | - | - | - | - | - |
| フィラー D (120 μ) | - | - | - | - | - |
| フィラー E (8 μ) | - | - | - | - | - |
| ステアリン酸亜鉛 | 50 | 80 | 150 | - | - |
| ト-ブチルパーオキシベンゾエート | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 酸化マグネシウム | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 1 μ 長ガラス繊維 (重量%) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| フィラー 線膨張係数 $\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 2) | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| A~E 添加量 (重量%) | 2.0 | 2.0 | 2.0 | - | 2.6 |
| SMCの線膨張係数 $\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 2) | 6.0 | 9.6 | 18.1 | 0.0 | 9.6 |
| 成形品収縮率 % 3) | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 2.1 |
| 評価 (目標: ◎非常に優れる、○良好、△やや劣る、×不良) | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 |
| 成形外観 | ○ | ○◎ | ○ | △ | × |
| 表面光沢 | ○ | ○◎ | ◎ | △ | △ |

2) JIS K-6911 (5.7) に基づいて測定
 3) JIS K-6911 (5.25) に基づいて測定
 4) 無水マイレイン酸80モル、イソフタル酸40モル、プロピレングリコール100モルの反応により得られる不飽和ポリエステルをスチレン・モノマーに溶解して、スチレン量を40%とした不飽和ポリエステル樹脂

【0024】表3の評価に示すようにSMC配合においても、本発明に規定される充填材を添加していない比較例8および比較例9に比べて、実施例8~10はレベリング、表面光沢の明らかな向上が見られた。

【0025】

【発明の効果】以上の説明から明かなように、本発明の不飽和ポリエステル樹脂組成物は、特定のフィラーの併用により、レベリング、表面光沢、その他の成形外観

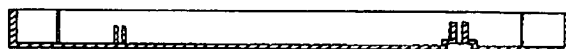
に優れることから、電気・電子産業、自動車産業、住設用途等に有用な不飽和ポリエステル樹脂組成物として、広範に利用することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】試験に使用したテストボックスの平面図である。

【図2】図1におけるA-A'断面図である。

【図2】



(7)

特開平5-247333

【図1】

